

EP04 / 13063

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 DEC 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 55 387.8

Anmeldetag: 25. November 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: 6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung zur Bekämpfung von Schad-
pilzen sowie sie enthaltende Mittel

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

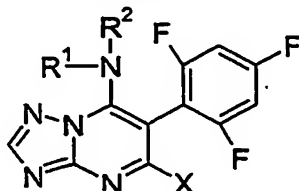
München, den 03. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Wehner

Patentansprüche

1. 6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R^1 C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Halogenycycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Halogenycycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_2 - C_8 -Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 R^2 Wasserstoff oder eine der bei R^1 genannten Gruppen,

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

25 R^1 und/oder R^2 können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

2

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

X Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Cyano bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Methoxy bedeutet.

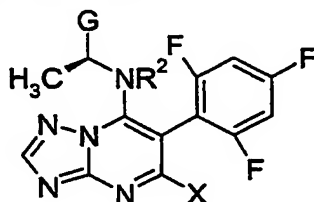
4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹ CH(CH₃)-CH₂CH₃, CH(CH₃)-CH(CH₃)₂, CH(CH₃)-C(CH₃)₃, CH(CH₃)-CF₃, CH₂C(CH₃)=CH₂, CH₂CH=CH₂, Cyclopentyl, Cyclohexyl;

R² Wasserstoff oder Methyl; oder

R¹ und R² bilden gemeinsam -(CH₂)₂CH(CH₃)(CH₂)₂-, -(CH₂)₂CH(CF₃)(CH₂)₂- oder -(CH₂)₂O(CH₂)₂-.

5. Verbindungen der Formel I.1:



I.1

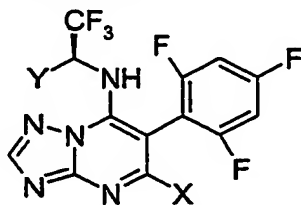
in der

G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

R² Wasserstoff oder Methyl; und

X Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

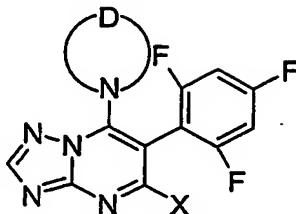
6. Verbindungen der Formel I.2.



I.2

in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X für Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

7. Verbindungen der Formel I.3,



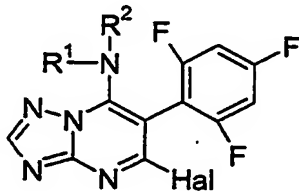
I.3

in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann; und

X Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, durch Umsetzung von 5-Halogen-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II



II

in der Hal für ein Halogenatom steht, mit Verbindungen der Formel III

M-X

III

in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation steht und X die Bedeutung gemäß Anspruch 1 hat.

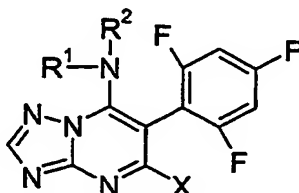
9. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
10. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg
11. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R¹ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogenycycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogenycycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R² Wasserstoff oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

20

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;

25

R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

2

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können

5 X Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy.

10 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

15 5-Halogen-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-triazolopyrimidine sind aus WO 98/46607 allgemein bekannt. 5-Cyano- und 5-Alkoxy-triazolopyrimidine sind in WO 02/083677 offenbart. Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.

20 Die in den vorgenannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignet.

25 Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreiterem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

30 Demgemäss wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die Substitution in der 5-Position des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

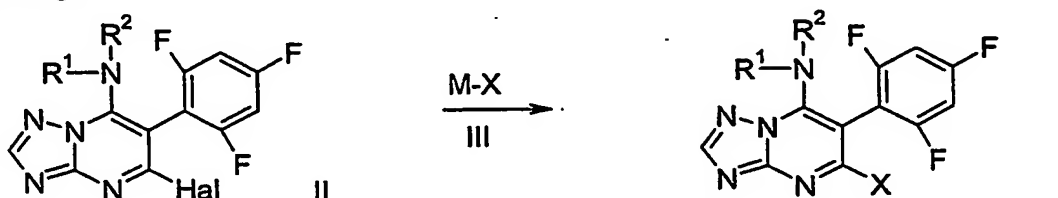
40 Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie ausgehend von den aus WO 98/98/46607 bekannten 5-Halogen-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II durch Umsetzung mit Verbindungen M-X (Formel III) erhalten. Verbindungen III stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels.

Das Kation M in Formel III hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind übli-

3

cherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

Sofern R² Wasserstoff bedeutet, wird vorteilhaft vor Umsetzung mit III eine abspaltbare Schutzgruppe eingeführt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, (1981)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

5

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C_2-C_6 -Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C_3-C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stick-

6

stoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;

5

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

10

Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. $=CH_2$, $=CH-CH_3$, $=CH-CH_2-CH_3$;

15

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH_2 -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH_2O , OCH_2CH_2O und $OCH_2CH_2CH_2O$;

20

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Ratzemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

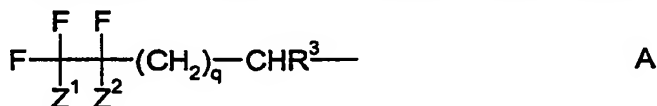
Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

25

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R^1 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl steht.

30

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R^1 für eine Gruppe A steht:



worin

35

Z^1 Wasserstoff, Fluor oder C_1 - C_6 -Fluoroalkyl,

Z^2 Wasserstoff oder Fluor, oder

Z^1 und Z^2 bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

q 0 oder 1 ist; und

R^3 Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 für C_3 - C_6 -Cycloalkyl steht, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^2 Wasserstoff bedeutet.

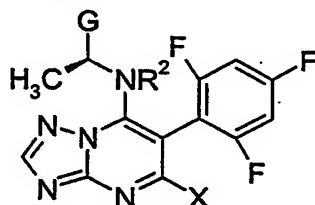
5

Gleichmaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^2 für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R^1 und/oder R^2 Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R^1 oder R^2 sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

10

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



I.1

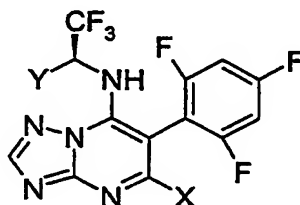
15 in der

G C_2 - C_6 -Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

R^2 Wasserstoff oder Methyl; und

20 X Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.2.



I.2

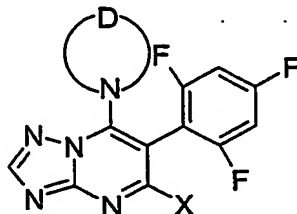
25 in der Y für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere für Methyl und Ethyl, und X für Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten

30

8

und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,



I.3

5

in der

10

- D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann; und
- X Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

15

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinylring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4-Methylpiperidinring bilden.

20

25

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

30

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R¹CH(CH₃)-CH₂CH₃, CH(CH₃)-CH(CH₃)₂, CH(CH₃)-C(CH₃)₃, CH(CH₃)-CF₃, CH₂C(CH₃)=CH₂, CH₂CH=CH₂, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R² Wasserstoff oder Methyl; oder R¹ und R² gemeinsam -(CH₂)₂CH(CH₃)(CH₂)₂-, -(CH₂)₂CH(CF₃)(CH₂)₂- oder -(CH₂)₂O(CH₂)₂- bedeuten.

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen X Cyano, Methoxy oder Ethoxy, insbesondere Cyano oder Methoxy bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Nr.	R ¹	R ²
A-1	CH ₃	H
A-2	CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₃	H
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-6	CH ₂ CF ₃	H
A-7	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-8	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-9	CH ₂ CCl ₃	H
A-10	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-15	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-16	CH(CH ₃) ₂	H
A-17	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-19	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H

Nr.	R ¹	R ²
A-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-24	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-31	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-36	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-39	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-42	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-45	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-48	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-51	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-54	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-55	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-56	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-57	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-59	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-60	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-63	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-64	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-65	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-66	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-67	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-68	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-69	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-72	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-73	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-75	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-78	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-81	CH ₂ -C≡CH	H
A-82	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-83	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-84	Cyclopentyl	H
A-85	Cyclopentyl	CH ₃
A-86	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-87	Cyclohexyl	H
A-88	Cyclohexyl	CH ₃
A-89	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-90	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-91	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃
A-92	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-93	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	

12

Nr.	R ¹	R ²
A-94		$-(CH_2)_2C(CH_3)=CHCH_2-$
A-95		$-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2-$
A-96		$-(CH_2)_3CHFCH_2-$
A-97		$-(CH_2)_2CHF(CH_2)_2-$
A-98		$-CH_2CHF(CH_2)_3-$
A-99		$-(CH_2)_2CH(CF_3)(CH_2)_2-$
A-100		$-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$
A-101		$-(CH_2)_2S(CH_2)_2-$
A-102		$-(CH_2)_5-$
A-103		$-(CH_2)_4-$
A-104		$-CH_2CH=CHCH_2-$
A-105		$-CH(CH_3)(CH_2)_3-$
A-106		$-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2-$
A-107		$-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$
A-108		$-CH(CH_3)-(CH_2)_4-$
A-109		$-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_3-$
A-110		$-(CH_2)-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$
A-111		$-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_4-$
A-112		$-(CH_2)_2-CHOH-(CH_2)_2-$
A-113		$-(CH_2)-CH=CH-(CH_2)_2-$
A-114		$-(CH_2)_6-$
A-115		$-CH(CH_3)-(CH_2)_5-$
A-116		$-(CH_2)_2-N(CH_3)-(CH_2)_2-$
A-117		$-N=CH-CH=CH-$
A-118		$-N=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-$
A-119		$-N=C(CF_3)-CH=C(CF_3)-$

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

13

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- 5 • *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- 10 • *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- 15 • *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- 20 • *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-*
cilomyces variotii im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,
Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

25

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu
schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid
wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch
nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

30

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

35

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis
1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandsmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

5

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

10

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

15

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester.

20

- Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

25

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

30

35

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kero-

40

15

- sin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 10 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

- 20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

- Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

25

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

30

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiemittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

35

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

40

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusöläthoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F Wasserdispersierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispersierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispersierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation**H Stäube (DP)**

5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen

Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

15 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

20 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

25 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

30 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

35 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

40

18

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- 5
 - Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder
- 10
 - Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- 15
 - Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutol, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
 - Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon,
- 20
 - Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- 25
 - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetate, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
- 30
 - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- 35
 - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

- Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1 – Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

10

Eine Lösung von 0,6 g (1,5 mmol) 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. WO 98/46607) in 10 ml Methanol wurden mit 0,32 g (1,8 mmol) 30%iger Natriummethanolat-Lsg. versetzt und über Nacht bei 20-25°C gerührt. Nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit verd. Salzsäure, Extraktion der wässrigen Phase mit Methyl-t-butylether (MTBE) und Phasentrennung wurden die vereinigten organischen Phasen eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril/Wasser-Gemischen gereinigt. Man erhielt 0,3 g der Titelverbindung als blasse Kristallmasse (Fp. 172-174°C).

15

- 20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 8,25 (s, 1H); 6,8 (t, 2H); 4,0 (s, 3H); 3,6 (d, 2H); 2,8 (m, 2H); 1,65 (m, 2H); 1,55 (m, 1H); 1,35 (m, 2H); 1,0 (d, 3H)

Beispiel 2 – Herstellung von 5-Cyano-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

25

Eine Lösung von 1 g (2,5 mmol) 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (WO 98/46607) in 20 ml Acetonitril wurde mit 1,9 g (6,5 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid versetzt und über Nacht bei 20-25°C gerührt. Nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit verd. Salzsäure, Extraktion der wässrigen Phase mit Methyl-t-butylether (MTBE) und Phasentrennung wurden die vereinigten organischen Phasen eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril/Wasser-Gemischen gereinigt. Man erhielt 0,3 g der Titelverbindung als blasse Kristallmasse (Fp. 205-206°C).

30

- 35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 8,5 (s, 1H); 7,9 (t, 2H); 3,8 (d, 2H); 2,9 (m, 2H); 1,7 (m, 2H); 1,6 (m, 1H); 1,35 (m, 2H); 1,0 (d, 3H)

Tabelle I – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	X	Phys. Daten (¹ H-NMR [δ ppm]; Fp. [°C])
I-1	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CN	8,55 (s, 1H); 6,95 (m, 2H); 1,5 (d, 3H)
I-2	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CN	205-206
I-3	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	OCH ₃	172-174
I-4	CH(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	155
I-5	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		OCH ₃	175-177

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

5

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

10 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Mehltau an Gurkenblättern verursacht durch *Sphaerotheca fuliginea* bei protektiver Anwendung

20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-

25 Befall der Keimblattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Verbindungen I-1, I-2, I-3, bzw. I-5 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

21

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres* bei 1 Tag protektiver Anwendung

- 5 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.
- 10

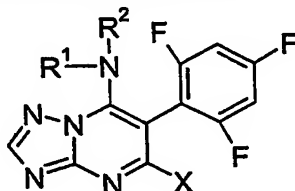
In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Verbindungen I-1, I-2, I-3, bzw. I-5 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Zusammenfassung

5

6-(2,4,6-Trifluorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R¹ Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R² Wasserstoff oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder

20

R¹ und/oder R² können gemäß der Beschreibung substituiert sein;

X

Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy;

25

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.